

СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

(19) <u>SU (11)</u> 1693134A1

(51)5 C 30 B 15/00, 29/30

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4764621/26

(22) 20.04.89

(46) 23.11.91. Бюл. N. 43

(71) Институт полупроводников АН УССР

(72) И.Н.Гейфман и Б.К.Круликовский

(53) 621.315.592(088.8)

(56) Van der Klink I.I., Rytz D. Growth of Ki-xLlxTaO3 crystals by a slow-cooling method. -J.Cryst.Growth, 1982, 56, p. 673-676.

(54) МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИ-АЛ НА ОСНОВЕ ТАНТАЛАТА КАЛИЯ-ЛИ-ТИЯ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Изобретение относится к химическому синтезу монокристаллов на основе танталата калия-лития и может быть использовано

в оптических затворах и модуляторах, а также в СВЧ-резонаторах. Обеспечивает расширение температурного диапазона двулучепреломления при снижении дизлектрических потерь tg о и низком температурном коэффициенте диэлектрической проницаемости ТКг. Материал имеет тетрагональную структуру и формулу Ko,5-0,73Llo,27-0,5ТаОз. Кристаллы выращивают из расплава шихты, содержащей исходные компоненты, при его охлаждении и вытягивании на вращающуюся затравку. Шихта имеет следующий состав, мас.%: K2CO3 18,0-22,8; LI2CO3 4,5-6,9; Ta2O5 72,3-75.5. Монокристалл имеет ТКс 10⁻³ град-1, tgð< 10 ⁻³ при Т=300 К. 2 с.п.ф-лы, 3 ил.

Изобретение относится к области химического синтеза монокристаллов на основе танталата калия-лития и может быть использовано в оптических затворах и модуляторах, а также в СВЧ-резонаторах.

Цель изобретения — расширение температурного диапазона двулучепреломления при снижении диэлектрических потерь и низком температурном коэффициенте диэлектрической проницаемости.

На фиг. 1—3 приведены дифрактограммы составов Ко,75: Llo,25TaO₃, , Ko,3:Llo,7TaO₃ и стехиометрического Ко,6:Llo,4TaO₃ соответственно.

На фиг.1 и 2 видны дополнительные рефлексы, соответствующие выпадению другой фазы.

Пример. Для получения монокристалла берут шихту, содержащую, мас.: карбонат калия K2CO3 20,4: карбонат лития Li2CO3 5,7; пятиокись тантала Та₂О₅ 73,9, тщательно перемешивают и заключают в платиновый тигель. Расплавляют шихту и путем снижения температуры выращивают кристалл на затравку, вращающуюся со скоростью 10 об./мин. Стехиометрический состав содержания в монокристалле следующий, мас. %:

Калий К9,2Литий Ц1,1Тантал Та70,9Кислород О18,8

Полученный монокристалл предназначен для использования в качестве электрооптического модулятора. Он содержит все известные компоненты, но их концентрации отличаются, особенно существенно отличаются концентрации калия и лития. Возможно значительное отклонение содержания карбонатов калия и лития в шихте. Однако

3

1693134

4

эти отклонения связанные, т.е. при уменьшении содержания карбоната калия следувт увеличить долю карбоната лития и наоборот.

При выходе за указанные интервалы рост монокристаллов невозможен. Дохазательством являются рентгеноструктурные исследования, показывающие, что при выходе за эти границы выпадает вторая фаза.

Изучение дифрактограмм показывает, 10. что симметрия нового соединения тетрагональная. За счет тетрагональной симметрии появляется анизотропия таких физических свойств, как диэлектрическая проницаемость, возникает двулучепреломление 15 (вследствие анизотропии оптических свойств). Новое соединение образовалось потому, что именно при такой его структуре энергия связи атомов минимальна. Структура же монокристалла-аналога - кубическая 20 во всем интервале температур, а симметрия монокристалла-прототипа-кубическая при температуре по крайней мере выше температуры перехода (Т>Тс = 116К). Поэтому при обычных температурах (комнатные темпе- 25 ратуры) из-за высокой симметрии невозможно получить двулучепреломление.

Диэлектрические потери снижаются по сравнению с монокристаллом-прототипом потому, что полученный монокристалл явля- 30 ется химическим соединением, в то время как монокристалл-прототип является твердым раствором, в котором ионы лития находятся в нецентральном положении и их движение между эквивалентными положе- 35 ниями приводит к дополнительным потерям (диэлектрическим). Ионы полученного соединения имеют устойчивые положения.

Устойчивость ионов в своих положениях обусловливает и более слабую темпера- 40 турную зависимость диэлектрической проницаемости по сравнению с менокристаллом-прототипом, когда подвижность ионов лития (и обусловленная их движением диэлектрическая проницаемость) суще- 45 ственно зависит от температуры.

Расширение температурного диапазона двулучепреломления при снижении дизлектрических потерь и низком температурном коэффициенте диэлектри—50 ческой проницаємости обеспечивается образованием низкосимметричной структуры не за счет замораживания при определенной температуро (Тс) ионов, как в случае монокристалла-прототипа, а за счет синтеза 55 нового соединения, имеющего низкую симметрию (и, следовательно, анизотропные физические свойства) при кристаллизации. Элементами структуры здесь являются ис-

трехшапочные призмы, образованные из ионов кислорода, окружающих соответственно ионы Та⁵⁺, К⁺ и LI⁺. Таким образом, за счет образования новых связей ионов К⁺ и LI⁺ с ионами О²⁻ возникла возможность расширения температурного диапазона двулучепреломления (в монокристаллепрототипе образуются лишь танталовые октаэдры и калиевые или литиевые додекаэдры).

Упрощение предлагаемого монокристалла в применении обусловлено ликвидацией операций, необходимых при использовании хладоагентов, таких; как поиск течей и др.

При использовании монокристалла исключается производство хладоагентов и криостанное оборудование, в том числе оптические криостаты, изготовление которых особенно сложно, так как возникают часто течи в соединении металл-стекло.

Таким образом, предлагаемый монокристалл позволяет создать модулятор света, работающий как при низких температурах, так и при температурах выше комнатной без использования вторичного оборудования и необходимых для его применения веществ.

Двулучепреломление проявляется при исследовании монокристалла с помощью поляризационного микроскопа при Т=77 К и при Т=300 К. Прямое измерение показателей преломления по отклонению обыкновенного и необыкновенного лучей света лазера ЛГ-38 показывает, что Δh =0,02 (причем n₀=2,2). Преломляющий угол призмы составляет 20°.

Измерение с помощью моста переменного тока Е 7-8 на частоте 1 кГц температурной зависимости диэлектрической проницаемости и tgổ показало, что диэлектрические потери нового соединения малы. Так, при Т=300 К tgổ< 10 ³ и даже в области фазового перехода при Т=77 К tgồ=.10⁻², а температурный коэффициент диэлектрической проницаемости ТКЕ ≈10⁻³ град ⁻¹.

Другие составы в пределах предлагаемого соотношения ингредиентов в шихте показывают близкие к измеренным характеристики, но прозрачность кристаллов ухудшается, что уменьшает интенсивность проходящего света (на границах указанных пределов интенсивность проходящего света падает на 25%).

Предлагаемая шихта монокристалла для электрооптического модулятора, сохраняя возможность работы при низких температурах, обладает следующими технико-экономическими преимуществами.

5

1693134

6

Упрощается применение, так как отпадают операции, связанные с подготовкой к работе с криогенными жидкостями, исключается необходимость производства хладовгентов для использования монокристалла, а также 5 исключается криогенное оборудование, в том числе оптические криостаты, изготовление которых особенно сложно.

Новое соединение может найти широкое применение в ювелирной промышлен- 10 ности, где будет использоваться возможность получать различные цвета и оттенки монокристаллов с помощью легирования, а также, увеличив коэффициент преломления различными добавками, добиться 15 полного внутреннего отражения—кристаллы будут сверкать.

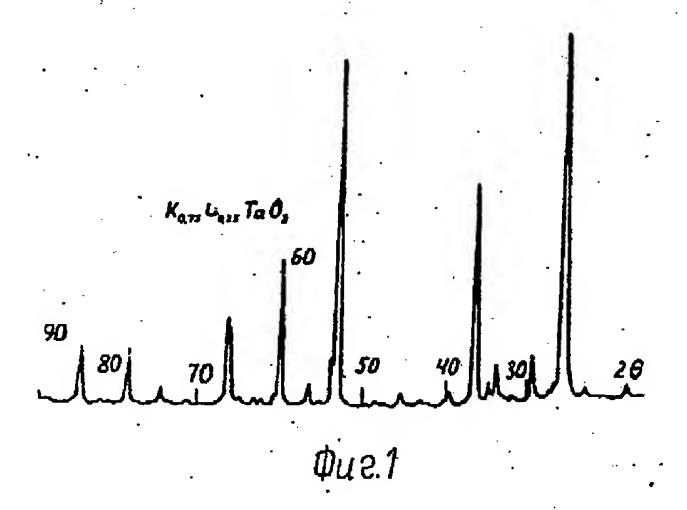
Формула изобретения

1. Монокристаллический материал на основе танталата калия — лития для электро— 20 оптических модуляторов, о т л и ч а ю щ и йсс я тем, что, с целью расширения температурного диапазона двулучепреломления при снижении диэлектрических потерь и низком температурном коэффициенте диа— 25

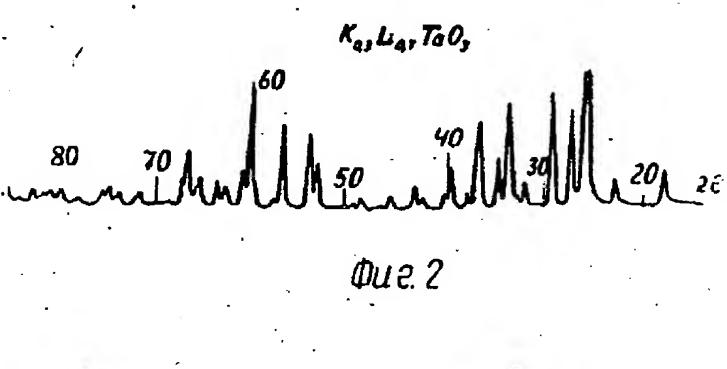
лектрической проницаемости, материал имееттетрагональную структуру и содержит компоненты в соотношении, соответствующем формуле Ro;5-0,73Llo,27-0,5TaO₃.

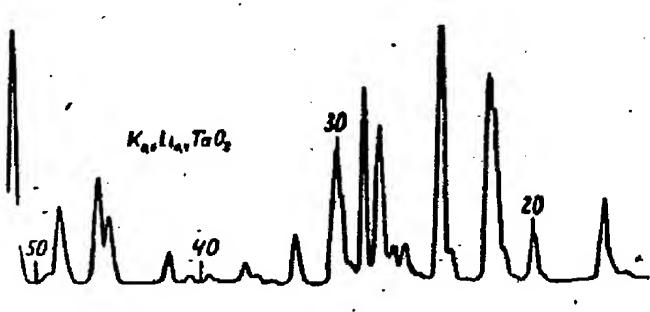
2. Способ получения монокристаллического материала на основе танталата калиялития, включающий нагрев и плавление шихты, содержащей исходные компоненты, охлаждение расплава и вытягивание из него монокристалла на вращающуюся затравку, о т л. и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью расширания температурного диапазона двулучепреломления при снижении диалектрических потерь и низком температурном коэффициенте диалектрической проницаемости, используют шихту, содержащую карбонат калия, карбонат лития и пятиокись тантала при следующем их соотношении, мас. %:

Карбонат калия	•
K ₂ CO ₃	18,0-22,8
Карбонат лития	
Li ₂ CO ₃	4,5-66,9
Пятиокись тантала	
Ta ₂ O ₅	72,3-75,5



1693134





Oue. J

Составитель В. Безбородова Техред М.Моргентал

Редактор Н. Яцола

Корректор О. Ципле

Заказ 4055 Тираж Подписное ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101

© 1999 OPA (Overseas Publishers Association) N.V.

Published by licence outler the

Cordon and Breach Scherce Publishers impoint.

Printed in Mainvale

THE USE OF FERROELECTRIC MATERIAL FOR INCREASING THE SENSITIVITY OF EPR SPECTROMETERS*

I.N. GEIFMAN^{a†}, I.S. GOLOVINA^a, V.I. KOFMAN^b and E.R. ZUSMANOV^a

^aInstitute of Physics of Semiconductors of NASU, pr. Nauki 45, 253028 Kley, Ukraine and bNorthwestern University, Evanston, IL, 60208, USA

(Received March 15, 1999)

To increase the sensitivity of the EPR spectrometers, the use of ferroelectric material (considered as additional resonator) is proposed. This new technique is examined on CW EPR spectrometer RE-1307 and on home-built Pulse EPR spectrometer, both at X-band. When ferroelectric resonator made from KIRO₃ is used, signal-to-noise ratio in CW experiments is increased by factor of 10, while in electron spin echo experiment the incident power may be reduced by factor of 50 to obtain the same power on the sample. Frequency values are calculated for rectangular and cylindrical ferroelectric resonators.

Keywords: ferroelectric resonator; CW BPR; Pulse BPR; sensitivity

INTRODUCTION

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) is widely applied in physics, chemistry, medicine and biology. Earlier EPR was used mostly to study samples doped with paramagnetic ions to optimise EPR measurements. Since dopant impurities effect on physical properties of substances, it is more significant to study nominally pure, samples. Therefore it becomes extremely important to increase the sensitivity of EPR spectrometers. It is most significant for studying natural materials with 10w concentration of paramagnetic centers.

One of the simplest techniques of increasing signal-to-noise (S/N) ratio is to place the dielectric material inside the resonator. Thus when a quartz plate is inserted nearby the sample, the S/N ratio is increased 4.5 times. The effect of a

9

R

I.N. OEIFMAN et al.

dielectric liquid around the sample (inside the resonator) on continuous wave (CW) EPR signal and on electron spin echo (ESE) signal in Pulse EPR was investigated in². Authors² have also determined the correlation between EPR signal intensity and the microwave (MW) field H₁ on the sample. Thus amplitude of the signal is proportional to H₁² when a change in H₁ depends on sample position inside the resonator.

Increasing an EPR signal intensity can also be obtained by using dielectric³ ferroelectric material as a microwave resonator. For instance, rutile (TiO₂) rectangular resonator has been used to increase Fe³⁺ EPR spectrum.⁴ A detailed explanation of the characteristics of the rutile resonator was published in⁵. Calculations for cylindrical resonator made from SrTiO₃ were performed in⁶. Dielectric resonators fabricated from TiO₂ and SrTiO₃ (these materials have anisotropic permittivity) were used only for increasing the EPR signal intensities of paramagnetic centres inside themselves.

In the present paper the influence of ferroelectric object (resonator) into standard cavity on CW EPR signal and on Pulse EPR echo intensities has been studied. Note that our resonating structure enables to record and investigate any material.

EFFECT OF THE FERRELECTRIC RESONATOR ON ESE SIGNAL

or for in the iment, approx important for instance in 2 Dimentional HYperfine Sublevel CORrelation Experpower defined by the multiplication of the power and pulse length, obtaining the high the # In Pul sensitivity. To run BSB experiments the MW amplifiers would be applied, since additional sequential amplification, present paper, a ferroelectric material can be used instead of MW amplifier on the sample becomes very important. Nonselective pulses are very ximately a few nanoseconds. Since the tilt of magnetisation (π or $\pi/2$) is 2 and n pulses are frequently required to be nonselective, i.e. very short, lse EPR the increase of the power gain is not less important than that of the where "additional" π pulse must be highly nonselective. As it is proposed

Measurements were carried out on home-built X-band Pulse spectrometer with solid-state preamplifier (100 mW) and TWT amplifier (1 kW) at T=50 K. The standard resonator used was of loop-gap type. The triangular prism resonator was inserted inside loop-gap resonator. The prism was made from the potassium tantalate plates, Inside this prism the quartz test-tube with coil was inserted,

The power was attenuated by 14 dB in order to avoid saturation while no resonator inside the cavity. The same power inside the cavity was achieved at attenuation 31 dB when the resonator was inside the cavity.

Originally presented at ISRF-II Conference in Dubna, Russia, June 1998 Correspondence Author.

were observed,

INCREASING SENSITIVITY OF EPR SPECTROMETERS

When P_0 is the power at no attenuation and P_n is the power at attenuation equ the cavity by 50 times. It can be understood from the following descrip This difference in attenuation corresponds to the reduction of the power in

$$= 101g(P_0/P_n)$$

expression can be rewritten as: and for the cases: resonator is inside the cavity or no resonator in the cavity

$$z_{31} = 101g(P_0/P_{KT_BO_3}), i.e. 10^{3.1} = P_0/P_{KT_BO_3}$$

and

 $z_{14} = 101g(P_0/P_{uo\ resonator}),$ i.e. 101.4 = Po/Pno resonator

power must be reduced by 50 times to receive the same power as when no r The $10^{3.1}/10^{1.4}$ =50 ratio shows that while resonator is inside the cavity

SIGNAL EFFECT OF THE FERROELECTRIC RESONATOR ON CW EPR

TE₀₁₁. tor into the cavity increases S/N ratio 10 times, while no changes in noise inserted (Fig. 1) inside this bore. At room temperature the presence of the res susceptibility. A bore with a diameter of 1.8 mm was drilled in the middle or erty: its dielectric losses are decreasing as its dielectric susceptibility increas 2.75×3.5 mm² side of the prism. DPPH in quartz test-tube of 1 mm diameter while usually dielectric losses are increasing with the increasing of the diele cubic to at least 4.2 K.7 Potassium tantalate was chosen due to its unique p crystal is an incipient ferroelectric which remains essentially paraelectric 2.75×3.5×4.6 mm³ made from potassium tantalate (KTaO₃) single crystal. modulation at X-band (v=9124 MHz) in the temperature range of 170 - 320 Measurements were performed on EPR spectrometer RE-1307 with 100 Perroelectric resonator was placed in the middle of the cylindrical ca ferroelectric used was orthogonal tetrahedron with dimens

nite nonmonotonic temperature dependence (Fig. 2). Thus there are two obv Increasing an EPR signal intensity when resonator is inside the cavity has t

by jumps (see dashed lines on Fig. 2). The quality of the cavity (Q) was char Resonance magnetic field was changed as temperature varies not smoothly

I.N. GEIFMAN et al

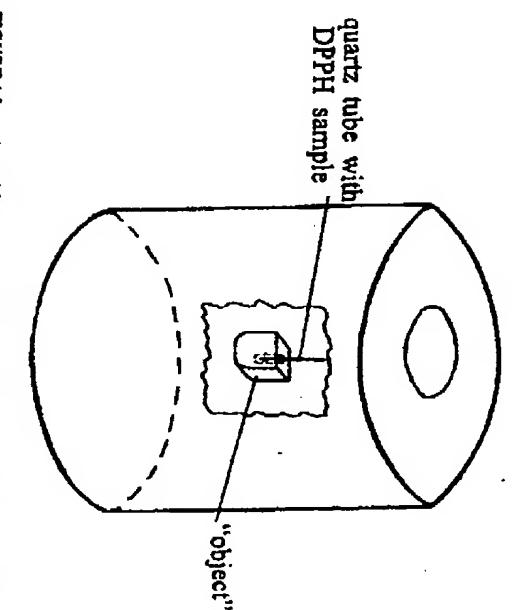


FIGURE 1 Location of ferroelectric object and DPPH sample inside MW cavity

nance magnetic field and that of the amplitude of the EPR signal. too. The collapse of Q correlates with the temperature dependencies of the re

increased. When DPPH was outside the resonator but nearby, the signal was

nal was increased 3 times when DPPH was inserted into that prism, while temperature dependence was observed. orthogonal plates (0.5×1.8×4.0 mm³) made from KTaO₃ single crystal. EPR s The second type of the resonator was triangular prism designed from th

and depth of 10 mm. When DPPH was placed inside this cylinder, the signal v increased 2 times at room temperature. height of 15 mm. It had the bore along symmetry axes with diameter of 1.8 t Another type of resonator was quartz cylinder with diameter of 10 mm

EX フ *(PERIMENTS* TERPRETATION OF THE RESULTS OBTAINED IN CW EPR

proposed below. quency value for the rectangular shaped resonator with the bore for the sampl The method of estimation of EPR signal improvement and the resonance

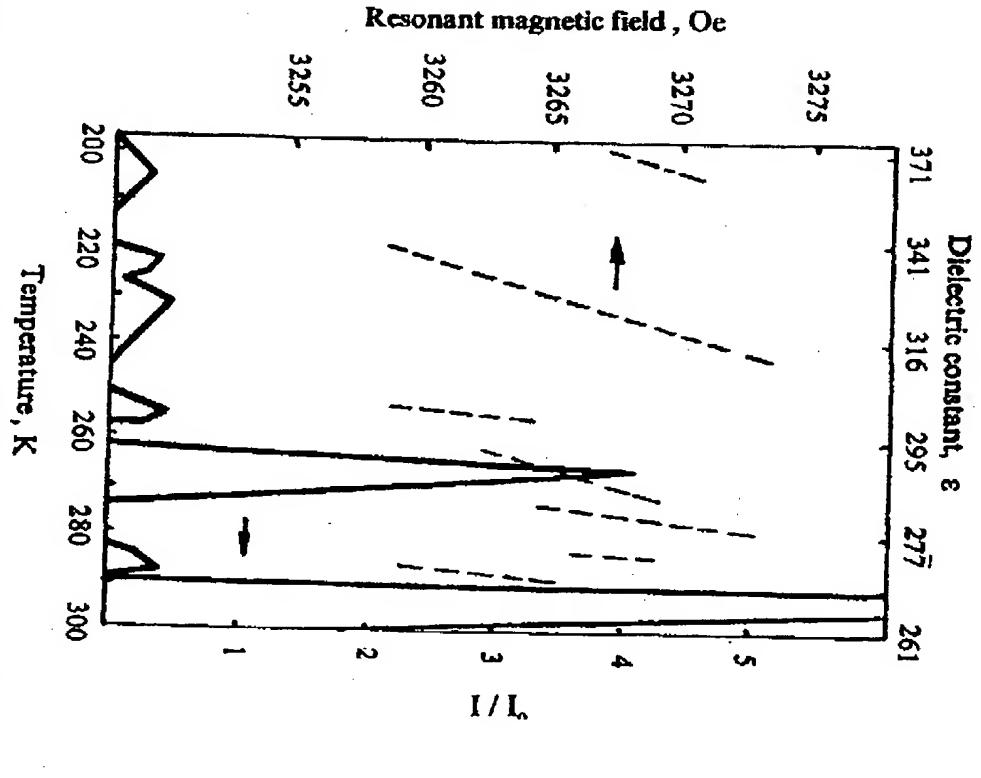


FIGURE 2 The gain (VI₀ – solid line) and resonance magnetic field (H_{res} – dashed line) versus te perature and dielectric constant

the dimensions: A1 is the length, B1 is the width, L1 is the height, r is the bo called "model resonator" as follows. Let a rectangular resonator with bore h quency of the resonator with the bore. We describe the resonator with no bo frequency of a model resonator (without bore) is equals to the resonance fr equivalent calculation is developed here. This method means that the resonan Since the bore inside the resonator complicates calculations, the method

> or L1=L, D=(A+B)/2. al shaped model resonators, assuming that the dimensions of cylindrical reso and the height of rectangular model resonator. Also we will consider a cyling Stain: A=A1-d, B=B1-d, L=L1; A, B, L are, respectively, the length, the wi ide. After substracting d from the dimensions of the resonator with bore, rthogonal parallelepiped of the same volume V=d²L1, where d is its sect adius. Then the volume of the bore V=nr2L1. Now we approximate the bore

eal resonators. ompare the theoretically obtained values of resonance frequencies of model; Numerical values of the dimensions are presented in Table I. Below we

FFECT OF RECTANGULAR RESONATOR ON CW EPR SIGNAL

rom single-crystal potassium tantalate. lere we calculate the resonance frequency of rectangular model resonator m

Resonator Method L	Length	Width	Height	Diameter	Cr
Real object	2.75	3.5	4.6	1.8(Øbort)	
Rectangular Model	1.85	1.9	4.6	•	1
Calculated	12	1.95	4.6	í	0.8775
Cylindries Model	1	,	4.6	1.525	
Calculated	ı	t	4.5	1.52	0.88

A is the gain in 5/N ratio in the presence of ferroelectric resonator into cavity,

e calculated from the expressions9: While such type of resonator is inside the cavity, the resonance frequency

$$f = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} c / (2\pi \epsilon^{1/2}),$$

$$\beta_z tg(L\beta_z/2) = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_o^2)^{1/2},$$

nside the resonator along its height; c is the light velocity, dielectric constant left as $\epsilon' = 45+64000/(T-T_c)$, $T_c=4$ K. orresponding to the standing wave H₁₁₅, δ is the part of the half-length w ridth and height of the resonator, respectively; m=n=1 are the whole numi there $\beta_x = m\pi/A$, $\beta_y = n\pi/B$, $\beta_z = \pi\delta/L$, $\beta_0 = 2\pi t/c$; A, B, L are the above len

* DURATION (mm-ss):05-22

achieved at dimensions 1.2×1.958×4.6 mm³ and 5=0.8775. Namely at these dimensions the improvement of EPR signal is maximum. The calculations showed that the best agreement in the frequency can be

INCREASING SENSITIVITY OF EPR SPECTROMETERS

2

EFFECT OF THE CYLINDRICAL RESONATOR ON CW EPR SIGNAL

can be calculated from the expressions 10: When a cylindrical resonator is placed inside the cavity, the resonance frequency

$$f = (\beta^2 + \beta_B^2)^{1/2} c / (2\pi \epsilon^{1/2})$$

 $\beta_E t_E(L\beta_E/2) = (\beta^2 - \beta_O^2)^{1/2},$

9

light velocity. height of resonator, & is a factor of wave attenuation outside the cavity, c is the order of Bessel function. In our case m=1, n=0. D is a resonator diameter, L is a where $\beta=2B_{nm}/D$, $\beta_z=\pi\delta/L$, $\beta_o=2\pi\ell/c$, $B_{nm}-m$ th root of Bessel equation, n is the

D=1.52 mm 1.6 mm. Calculations showed that the coincidence in the frequency can be achieved at and δ=0.88. The height of the resonator remains the same;

CONCLUSION

50 in ESE experiment at 50 K. prism one in CW EPR experiments and enable to reduce MW power by factor of times at room temperature for rectangular resonator and 3 times for triangular-Ferroelectric resonators designed in this work increased signal-to-noise ratio 10

dimensions in comparison with dielectric one. with and without a resonator. Besides, ferroelectric resonator has much smaller ratio can be easy checked experimentally, since we can perform the experiments has isotropic dielectric constant; 3) it has low dielectric losses; 4) the gain in S/N fore, not only ferroelectric but any material can be monitored and studied; 2) it lectric resonators: 1) we insert the investigated sample into this resonator; there-The proposed resonator has some advantages compared to the previous ferroe-

Acknowledgements

Ukrainian Foundation for Basic Research (Project No. 2.4/516). work, D.Goldfarb for interest and support. This work was partially supported by The authors would like to thank S.S.Eaton and G.R.Eaton for stimulation of this

I.N. GEIFMAN et al.

rences

- P. Hedvig, Acta physica Hingaricae, 10, no. 1, 115 (1959).
 M. Suekl, G.A. Rinard, S.S. Baton and G.R. Eaton, J. Magr. Resort,
 R. Biehl, Bruker Report, No. 1, 1986, 45 (1986). Series A 118, 173 (1996).

- D.L. Karter and A. Okaya, Phys. Rev., 118, No. 6, 1485 (1960).
 A. Okaya and L.F. Barash, Proc. IRE 50, 2081 (1962).
 H.Y. Yee, IEEE Trans. MTT- 13, 256 (1965). Wemple, Phys. Rev., 137, A1575 (1965).
- LM. Buzin, I.V. Ivanov, N.N. Moiseev and V.F. Chuprakov, Fiz. 7v.

Tela,

Ħ

2057

M.E. Ilchenko, Dielectric resonators (Moskva, Radio I Svyaz, 1989). M.E. Ilchenko and E.Y. Kudinov, Ferrite and dielectric MW resonators (Kyiv University Press, Kyiv, 1973).

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT(S):

Geifman et al

SERIAL NO.:

10/605,251

FILING DATE:

September 18, 2003

TITLE:

Ferroelectric Single Crystal Resonator And Methods For

Preparation And Use Thereof

CERTIFICATE OF TRANSMISSION/ MAILING UNDER 37 C.F.R. 1.8

I hereby certify that this correspondence, and any document(s) referred to as enclosed herein, is/are being facsimile transmitted to the USPTO or deposited with the United States Postal Service as first class mail, postage prepaid, in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on this 12 day of April 2004.

Leonid Khodo

Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is/are:

- 1. Transmittal Form;
- 2. Copy of IDS Citation "Inventor Sertificate SU 1693134A1" 4 pages.
- 3. Copy of IDS Citation "I.N. Geifman, I.S. Golovina, V.I. Kofman and E.R. Zusmanov "The Use of Ferroelectric Material for Increasing the Sensitivity of EPR Spectrometers", Ferroelectrics, 1999, Vol. 234 (1-4), pp. 81-88" 4 pages.